

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-80749

(P 2002-80749A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002. 3. 19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 9 C	3/06	C 0 9 C	3/06 4J037
B 2 2 F	1/02	B 2 2 F	1/02 D 4J038
C 0 9 D	7/12	C 0 9 D	7/12 4J039
	11/00		11/00 4K018
	201/00		201/00
審査請求 未請求 請求項の数 4		O L	(全 2 0 頁)
(21) 出願番号	特願2001-191294 (P2001-191294)		
(22) 出願日	平成13年6月25日 (2001. 6. 25)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-196519 (P2000-196519)		
(32) 優先日	平成12年6月29日 (2000. 6. 29)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(71) 出願人	000227250 日鉄鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目3番2号		
(71) 出願人	594166535 中塚 勝人 宮城県仙台市太白区茂庭台4丁目3番5の14 03		
(72) 発明者	新子 貴史 東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日鉄 鉱業株式会社内		
(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外5名)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物

(57) 【要約】

【課題】 明度が高く、強力な干渉色の間の角度依存性色変化を示すカラーシフト効果を有し、有利な適用特性を有し、彩色可能性の範囲を拡大する膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物を提供する。

【解決手段】 基体粒子の表面に被覆膜を有する膜被覆粉体において、該膜被覆粉体の垂直反射を測定した場合の反射スペクトルにおける380～780 nm間の400 nmの幅（波長規定幅L）と縦軸反射の高さ（反射率規定幅R）を5対2で表示した場合に、ピークの高さ（H）と半値幅（W）との比（H/W）が0.5～5.0の範囲である分光光度特性を有することを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体粒子の表面に被覆膜を有する膜被覆粉体において、該膜被覆粉体の垂直反射を測定した場合の反射スペクトルにおける 380～780nm 間の 400nm の幅（波長規定幅 L）と縦軸反射の高さ（反射率規定幅 R）を 5 対 2 で表示した場合に、ピークの高さ（H）と半値幅（W）との比（H/W）が 0.5～5 の範囲である分光光度特性を有することを特徴とする膜被覆粉体。

【請求項 2】 前記被覆膜が 2 層以上であることを特徴とする請求項 1 記載の膜被覆粉体。

【請求項 3】 前記請求項 1 記載の膜被覆粉体を含有することを特徴とする塗料組成物。

【請求項 4】 前記請求項 3 記載の塗料組成物を塗布したことを特徴とする塗布物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物に関するものであり、詳細には、美しい光彩を有し、カラーシフト（見る角度による色の変化）を示すことが可能な自動車塗装用、一般塗装用、カラーペイント塗装用、カラーインキ、トナー等用塗料組成物およびその塗布物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】粉体の表面を他の物質の膜で被覆することにより、その粉体の性質を改善したり、その性質に多様性を与えることが知られ、特異な性質を備えた粉体を求める要望が増大している。特に金属粉体または金属化合物粉体だけが備える性質の他に別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体が求められている。これらの粉体を製造するには、基体粒子の上に均一な厚さの金属酸化物膜等を複数層設けることが考えられた。

【0003】これに対して、本発明者らは、先に基体粒子上に金属膜を形成し、その膜の反射効果により、粉体を白色化する方法（特開平 3-271376 号公報、特開平 3-274278 号公報）、金属アルコキシド溶液中に基体粒子を分散し、金属アルコキシドを加水分解することにより、基体粒子の表面に均一な 0.01～20μm の厚みの金属酸化物膜を形成し、前記基体を構成する金属とは異種の金属を成分とする金属酸化物膜を有する粉体を生成させる方法を発明した（特開平 6-228604 号公報）。

【0004】特に、上記に挙げた金属酸化物膜や金属膜を複数層設けた粉体は、各層の膜厚を調整することにより特別の機能を付与することができるものであつて、例えば基体粒子の表面に、屈折率の異なる被覆膜を入射光の 4 分の 1 波長に相当する厚さずつ設けるようにすると、入射光を全て反射する粉体が得られる。これを磁性体を基体粒子とするものに適用すると、光を反射して白色のトナー用粉体を製造することができ、更にこの粉体

の表面の前記光干渉性多層膜を構成する各単位被覆層が特定の同一波長の干渉反射ピークを有するように、膜厚を設定すると、染料や顔料を用いずとも、単色の粉体に行うことができることを示した。

【0005】上記の金属アルコキシドの加水分解反応による製膜方法は、溶媒として、引火性の高い有機系のもを使用し、原料として、高価な金属アルコキシドを使用しなければならない。引火性の高い有機溶媒を用いるためには、製造施設を防爆設備としたり、温度、湿度の管理が厳しく、それを用いて製造した製品の価格も総合的に当然高価なものとなる。これに対して本発明者らは種々検討の結果、製膜反応溶媒として、pH 一定条件の水系溶媒を用いると同時に、膜被覆反応を超音波分散条件下で行うことにより、基体として磁性体を用いた場合でも、膜被覆粉体同士が凝集したりすることがなく、好ましい膜厚制御ができる膜被覆粉体を製造することを可能とすることを見出した（特開 2000-128544 号公報）。

【0006】一方、新たな動向として、光の干渉作用で美しい光彩を有し、カラーシフト、すなわち、見る角度による色が変わる光学効果を示し、角度依存性の色及び明度効果を引き起こす（ラスタ効果ともいう）顔料が、工業の多くの分野で、例えば自動車被覆、装飾被覆、プラスチック顔料着色、塗料、印刷インキ等の要望が増大している。

【0007】これらの顔料は、偽造防止秘密文書、例えば紙幣、小切手、小切手カード、クレジットカード、収入印紙、切手、鉄道及び航空券、テレホンカード、宝くじ券、ギフト券、渡航及び身分証明書の作成のために益々重要になりつつある。例えば前記カラーシフト効果顔料を用いて作製した印刷インキでの印刷物と、通常の印刷インキでの印刷物とは、肉眼によって確実に識別でき、識別することを容易にさせる。特に、2 又はそれ以上の強力な干渉色の間の角度依存性色変化、従って人目を惹く色転変を示すカラーシフト効果を有する顔料が重要である。

【0008】従来のカラーシフト効果を有するラスタ顔料の技術としては、物理的蒸着法によって製造（米国特許（US-A）第 3438796 号明細書及び第 5135812 号明細書）されるか、又は揮発性前駆体の気相分解を用いる金属小板状物の被覆によって製造（CVD=Chemical Vapor Deposition）されるか、又は金属小板状物の湿式化学被覆によって製造される。

【0009】透明な珪酸塩基体又は被覆酸化鉄（III）小板状物をベースとするゴニオクロマチックラスタ顔料は、西ドイツ国特許（DE-A）第 19618569 号明細書、欧州特許（EP-A）第 753545 号明細書及び更に以前の西ドイツ国特許出願第 19808657.1 号明細書に各々記載されている。、基体（substrate）物質及び／又は塗布被覆の型において、従来の技

術のラスタ顔料とは異なっているラスタ顔料として、還元雰囲気中で加熱され、A) 屈折率 $n \leq 1.8$ を有する無色被覆、B) 屈折率 $n \geq 2.0$ を有する無色被覆を有する少なくとも1層のパケットから成る、二酸化チタンが被覆された珪酸塩小板状物をベースとする新規のゴニオクロマチックラスタ顔料 (Goniochromatic raster pigments) が開示されている (ドイツ連邦共和国、BASF アクチェンゲゼルシャフトの特許公報、特開2000-44834号)。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開2000-44834号公報記載のラスタ顔料は帯緑青色から紫の角度依存性の色転変を示すのみであり、他の赤や黄色などの鮮やかな色に変化する顔料については十分な開示がないのが現状である。本発明者らは、上記の独自の技術を基に、強力な干渉色の間の角度依存性色変化を有し、鮮やかなカラーシフト (色転変) 効果を有する膜被覆粉体を用いた塗料組成物および塗布物を得る技術を確立することを試みた。従って、本発明の目的は、明度が高く、強力な干渉色の間の角度依存性色変化を示すカラーシフト効果を有し、有利な適用特性を有し、彩色可能性の範囲を拡大する膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、従来よりも被覆膜数を多くし、少なくとも2層以上の多層膜被覆粉体とし、膜設計において、反射スペクトルの極大値の波長での反射率を大きくし、該極大値を有する反射ピークの波長幅を小さくすることにより、明度および彩度が向上した、鮮やかなカラーシフト (色転変) 効果を有する膜被覆粉体が得られ、上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0012】すなわち、本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は、下記の通りである。

(1) 基体粒子の表面に被覆膜を有する膜被覆粉体において、該膜被覆粉体の垂直反射を測定した場合の反射スペクトルにおける380~780nm間の400nmの幅 (波長規定幅L) と縦軸反射の高さ (反射率規定幅R) を5対2で表示した場合に、ピークの高さ (H) と半値幅 (W) との比 (H/W) が0.5~5の範囲である分光光度特性を有することを特徴とする膜被覆粉体。

(2) 前記被覆膜が2層以上であることを特徴とする前記(1)に記載の膜被覆粉体。

(3) 前記(1)に記載の膜被覆粉体を含有することを特徴とする塗料組成物。

(4) 前記(3)に記載の塗料組成物を塗布したことを特徴とする塗布物。

【0013】本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は製膜反応の際に、以下の操作および作用により、被膜にならない固相の析出が抑えられ、基体粒子の表面

に均一な厚さの被膜を、所望の厚さで形成することができると推測する。①反応溶媒として、緩衝溶液を用い、ある一定のpHとすることにより、酸またはアルカリの影響が和らげられ、基体表面の侵食が防止される；②超音波分散により、基体粒子、特にマグネタイト粉等の磁性体の分散性を良くするばかりでなく、皮膜成分の拡散性を良くし、更に、皮膜同志の付着を防止し、被覆製膜された基体粒子の分散性をも良好にする；③適当な反応の速さで被膜成分を析出させ、被膜にならない固相の析出を抑制する。上記の総合的作用により、膜被覆粉体の表面の電荷を一定に維持することができ、電気2重層の働きにより、膜被覆粉体の凝集がなく、分散粒子が得られる。電気2重層の働きを生かすためにpHは、基体の物質と製膜反応により液中で形成される金属化合物の種類の組み合わせにより異なり、また、両者の等電点を選べるのが好ましい。

【0014】本発明は上記の作用機構により、水溶性原料を用いるにも係わらず、基体として磁性体を用いた場合でも膜被覆粉体同志が凝集したり固着することがなく、好ましい膜厚制御ができる膜被覆粉体を容易に製造することを可能とすることができた。また、基体粒子の特性 (例えば、磁気特性) を高レベルに保持した機能性粉体を提供することが可能となった。更に、水を溶媒として用いることにより、アルコキシド法に比べ安価な製造コストで製膜できるという効果が得られる。

【0015】上記のように本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は、独自の技術を基にし、膜数を好ましくは2層以上として膜厚を厚くすることによつて、反射スペクトルにおけるピークでの反射率を大きくして、ピークの高さ (H) と半値幅 (W) との比 (H/W) が上記の特定の範囲である分光光度特性を保持させることにより、強力な干渉色の間の角度依存性色変化を有し、美しい光彩を有し、鮮やかなカラーシフト (色転変) 効果を有し、明度が高く、有利な適用特性を有し、赤~青~紫色の角度依存性の色転変を示し、彩色可能性の範囲を拡大することを可能とした。

【0016】ピークの高さ (H) と半値幅 (W) との比 (H/W) については、上記のように膜被覆粉体の垂直反射を測定した場合の反射スペクトルにおける380~780nm間の400nmの幅 (波長規定幅L) と縦軸反射の高さ (反射率規定幅R) を5対2で表示した場合に、ピークの高さ (H) と半値幅 (W) との比 (H/W) が0.5~5の範囲である分光光度特性を保持させることが必要であり、好ましくは1/1.5~1/0.3の範囲であり、より好ましくは1~2の範囲である。比 (H/W) が0.5未満では反射される色の幅が広くなり、鮮やかな色とならず、また、比 (H/W) が5以上に大きくするには被覆する膜数を非常に多くする必要があり、基体粒子の物性を損なったり、製造コストの問題が生じる。

【0017】これらの塗料組成物は、工業の多くの分野で、例えば自動車被覆、装飾被覆、プラスチック顔料着色、塗料、印刷インキ等において有用なものである。また、このような本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は、偽造防止秘密文書、例えば紙幣、小切手、小切手カード、クレジットカード、収入印紙、切手、鉄道及び航空券、テレホンカード、宝くじ券、ギフト券、渡航及び身分証明書の作成のために益々重要になりつつある。これらの優れた機能を有すると共に、基体として磁性体、導電体または誘電体を活用すると、電場、磁場などの外部要因により反応することにより移動力、回転、運動、発熱などの付加的な作用を発する機能をもち、例えば、基体として磁性体を適用すると、磁性を損なわずにカラー磁性トナーやカラー磁性インキの顔料としても適用可能である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物について詳細に説明する。本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は、基体粒子の表面上に前述の膜被覆粉体の垂直反射を測定した場合の反射スペクトルにおける380～780nm間の400nmの幅（波長規定幅L）と縦軸反射の高さ（反射率規定幅R）を5対2で表示した場合に、ピークの高さ（H）と半値幅（W）との比（H/W）が0.5～5の範囲である分光光度特性を有する多層膜被覆粉体を含有するものである。該低屈折率の光透過性の被覆膜として、金属塩等の反応により、金属水酸化物膜あるいは金属酸化物膜等を複数層とする場合において、前記被覆膜（基体粒子を被覆し、光干渉に関与する膜の層）の各層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができる。例えば、基体粒子の表面に、屈折率の異なる交互被覆膜を、次の式（1）を満たすように、被膜を形成する物質の屈折率nと可視光の波長の4分の1の整数m倍に相当する厚さdを有する交互膜を適当な厚さと膜数設けると、特定の波長λの光（フレネルの干渉反射を利用したもの）が反射または吸収される。

【0019】

$$nd = m\lambda / 4 \quad (1)$$

【0020】この作用を利用して、基体粒子の表面に目標とする可視光の波長に対し、式（1）を満たすような膜の厚みと屈折率を有する被膜を製膜し、さらにその上に屈折率の異なる膜を被覆することを1度あるいはそれ以上交互に繰り返すことにより可視光域に反射ピークを有する膜が形成される。このとき製膜する物質の順序は次のように決める。まず核となる基体の屈折率が高いときには第1層目が屈折率の低い膜、逆の関係の場合には第1層目が屈折率の高い膜とすることが好ましい。

【0021】膜厚は、膜屈折率と膜厚の積である光学膜厚の変化を分光光度計などで反射波形として測定、制御するが、反射波形が最終的に必要な波形になるように各

層の膜厚を設計する。例えば、多層膜を構成する各単位被膜の反射波形のピーク位置を特定の波長に精密に合わせると、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの単色の着色粉体とすることができる。

【0022】ただし、実際の基体の場合、基体の粒径、形状、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれ及び屈折率の波長依存性によるピークシフトなどを考慮して設計する必要がある。例えば、基体粒子の形状が平行平板状である場合には、粒子平面に形成される平行膜によるフレネル干渉は上記式（1）のnを次の式

（2）のNに置き換えた条件で設計する。特に、基体の形状が平行平板状である場合でも金属膜が含まれる場合には、式（2）の金属の屈折率Nに減衰係数κが含まれる。なお、透明酸化物（誘電体）の場合にはκは非常に小さく無視できる。

【0023】

$$N = n + i\kappa \quad (i \text{ は複素数を表す}) \quad (2)$$

【0024】この減衰係数κが大きいと、膜物質および基体物質の相互の界面での位相ずれが大きくなり、さらに多層膜のすべての層に位相ずれによる干渉最適膜厚に影響を及ぼす。

【0025】これにより幾何学的な膜厚だけを合わせてもピーク位置がずれるため、特にシアン色系に着色する際に色が淡くなる。これを防ぐためには、すべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピューターシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるように設計する。さらに、基体表面にある酸化物層のための位相ずれや、屈折率の波長依存性によるピークシフトがある。これらを補正するためには、分光光度計などで、反射ピークが最終目的膜数で目標波長になるよう最適の条件を見出すことが必要である。

【0026】球状粉体などの曲面に形成された膜の干渉は平板と同様に起こり、基本的にはフレネルの干渉原理に従う。したがって、着色方法も特定の色系に設計することができる。ただし曲面の場合には、粉体に入射し反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は膜数が少ない場合には平板とほぼ同じである。しかし、総数が増えると多層膜内部での干渉がより複雑になる。多層膜の場合もフレネル干渉に基づいて、反射分光曲線をコンピューターシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計することができる。特に基体粒子表面への被膜形成の場合、基体粒子表面とすべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピューターシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計する。さらに、基体粒子表面にある酸化物層のためのピークシフトや屈折率の波長依存性によるピークシフトも加味する。実際のサンプル製造では設計した分光曲線を参考にし、実際の膜においてこれらを補正するために、分光光度計などで反射ピークが最終目的膜数で目標波長になるよう膜厚を変えながら最適の条件を見出

さねばならない。

【0027】また、金属や減衰係数の大きい核粒子あるいは膜を用いる場合についても、金属面減衰係数の大きい物質表面での反射光が楕円偏光する等、位相ずれが起こり、この干渉が核粒子と多層膜それぞれの粒子相互の位相に影響を及ぼすため、それぞれを最適化し、目標波形を得ることは非常に複雑であり、最適干渉反射波形を得るために、前記のように核粒子および多層膜各膜の物質の光学物性値を求め、それを基にコンピュータシミュレーションであらかじめ目標波形が得られる膜厚および膜の組合せを求めておかねばならない。

【0028】不定形状の粉末に着色する場合も多層膜による干渉が起こり、球状粉体の干渉多層膜の条件を参考にし基本的な膜設計を行う。上記の多層膜を構成する各単位被膜のピーク位置は各層の膜厚により調整することができ、膜厚は基体粒子の表面に金属酸化物等の固相成分を形成させる被覆形成条件中、原料組成、固相析出速度および基体量などを制御することにより、精度良く膜厚を制御でき、均一な厚さの被膜を形成することができ、所望の色系に着色することができる。以上のように、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう膜形成溶液などの製膜条件を変えながら最適の条件を見出すことにより、特定の色系の粉体を得ることができる。また、多層膜を構成する物質の組合せおよび各単位被膜の膜厚を制御することにより多層膜干渉による発色を調整することができる。これにより、染料や顔料を用いなくても粉体を所望の色系に鮮やかに着色することができる。

【0029】また、カラーシフトを最大にするために、鋭い反射ピーク波長およびピークの数を最適化することが必要であり、各層の膜厚制御の最適化を行う。特に反射ピークが可視域外から、見る角度を変えることにより、可視域内に現れる場合、あるいは逆に、見る角度を変えることにより、可視域の反射ピークが現れる場合、鋭い反射ピークであれば、わずかに見る角度が変わることにより、色も同時に変化させることができ、有効である。

【0030】本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物において、その金属酸化物膜等を形成させる対照となる基体粒子は、特に限定されず、金属を含む無機物でも、有機物でもよく磁性体、誘電体、導電体および絶縁体等でもよい。基体が金属の場合、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等、どのような金属でもよいが、その磁性を利用するものにおいては、鉄等磁性を帯びるものが好ましい。これらの金属は合金でも良く、前記の磁性を有するものであるときには、強磁性合金を使用することが好ましい。また、その粉体の基体が金属化合物の場合には、その代表的なものとして前記した金属の酸化物が挙げられるが、例えば、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素等の外、カルシウ

ム、マグネシウム、バリウム等の酸化物、あるいはこれらの複合酸化物でも良い。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としては、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、金属フッ化物、金属炭酸塩、金属磷酸塩などを挙げることができる。

【0031】さらに、基体粒子として、金属以外では、半金属、非金属の化合物、特に酸化物、炭化物、窒化物であり、シリカ、ガラスビーズ等を使用することができる。その他の無機物としてはシラスパルーン（中空ケイ酸粒子）などの無機中空粒子、微小炭素中空球（クレカスフェア）、電融アルミナバブル、エアロジル、ホワイトカーボン、シリカ微小中空球、炭酸カルシウム微小中空球、炭酸カルシウム、パーライト、タルク、ペントナイト、合成雲母、白雲母、など雲母類、カオリン等を用いることができる。

【0032】有機物としては、樹脂粒子が好ましい。樹脂粒子の具体例としては、セルロースパウダー、酢酸セルロースパウダー、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合または共重合により得られる球状または破砕の粒子などが挙げられる。特に好ましい樹脂粒子はアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの重合により得られる球状のアクリル樹脂粒子である。但し、樹脂粒子を基体とする場合、乾燥における加熱温度は樹脂の融点以下でなければならない。

【0033】基体の形状としては、球体、亜球状態、正多面体等の等方体、直方体、回転楕円体、菱面体、板状体、針状体（円柱、角柱）などの多面体、さらに粉碎物のような全く不定形な粉体も使用可能である。これらの基体は、粒径については特に限定するものでないが、0.01 μm ～数mmの範囲のものが好ましい。また、基体粒子の比重としては、0.1～10.5の範囲のものが用いられるが、得られた粉体を液体等に分散させて使用する場合には、流動性、浮遊性の面から0.1～5.5が好ましく、より好ましくは0.1～2.8、更に、好ましくは0.5～1.8の範囲である。得られた粉体を液体等に分散させて使用する場合、基体の比重が0.1未満では液体中の浮力が大きすぎ、膜を多層あるいは非常に厚くする必要があり、不経済である。一方、10.5を超えると、浮遊させるための膜が厚くなり、同様に不経済である。

【0034】本発明においては、前記のように、上記粉体基体粒子を屈折率が互いに異なる複数の被膜層を用い、各被膜層の屈折率および層厚を適宜選択して被覆することにより、その干渉色により特定の色系に着色しかつ可視光域以外にも特異的な干渉反射ピークを発現する粉体とすることができる。前記したように、基体粒子の表面上に金属塩の反応により金属水酸化物膜あるいは金

属酸化物膜を析出させるが、固相析出反応の溶媒として、緩衝溶液を用い、ある一定の pH で適当な速さで析出させる。

【0035】本発明において、金属塩として使用される金属は、鉄、ニッケル、クロム、チタン、亜鉛、アルミニウム、カドミウム、ジルコニウム、ケイ素、錫、鉛、リチウム、インジウム、ネオジウム、ビスマス、セリウム、アンチモン等の他、カルシウム、マグネシウム、バリウム等が挙げられる。また、これら金属の塩としては、硫酸、硝酸、塩酸、シュウ酸、炭酸やカルボン酸の塩が挙げられる。さらにまた、前記金属のキレート錯体も含まれる。本発明において使用される金属塩の種類は、その基体の表面に付与しようとする性質や製造に際して適用する手段に応じてそれに適するものが選択される。

【0036】本発明の粉体は基本的に無色透明の膜を形成し、屈折率の異なる膜を積層させて着色するため、前記のような金属とその塩が挙げられているが、干渉による着色だけでは反射及び吸収スペクトルの波形が所望の色にならない場合は、次のような金属コバルト、イットリウム、硫黄、ユーロビウム、ディスプロシウム、アンチモン、サマリウム、銅、銀、金、白金、ロジウム、イリジウム、タングステン、鉄、マンガン等の金属の硫酸、硝酸、塩酸、シュウ酸、炭酸、カルボン酸の塩類が挙げられる。さらに前記金属のキレート錯体も含まれる。これらの金属の膜中の含有率は 10 ppm ~ 15 %、好ましくは 10 ppm ~ 15 %、さらに望ましくは 50 ppm ~ 5 % である。これらの金属の含有率が小さいときには、着色が不十分となり、多すぎると着色が強すぎて暗い色となり本発明の目標である明るい色の粉体が得られないという不都合が生じる。

【0037】これらの金属塩による金属酸化物等の膜は、複数層形成してもよく、またそれらの金属酸化物等の膜の上に、必要により金属アルコキシドの加水分解による金属酸化物等、また他の製膜方法による膜を形成することもできる。このようにして、基体粒子の上に多層の膜を形成することができ、しかもその際、各層の厚さが所定の厚さをもつように形成条件を設定することにより、目的とする特性を得ることができるようにすることができ、また簡単な操作でかつ安価な原料である金属塩を用いて金属酸化物等の膜を多層に形成することができる。特に、高価な金属アルコキシドを原料とすることなく、多重層膜被覆粉体とすることができる点は重要な利点である。

【0038】本発明の膜被覆粉体を含有する塗料組成物を製造する方法では、多層被覆膜を連続した工程として製作しても良く、また、各被覆膜を 1 層ずつ製作、あるいは単層製作と複層連続製作を組み合わせるなど種々の方法で製作することができる。本発明に係わる膜被覆粉体の粒径は、特に限定されず、目的に応じて適宜調整す

ることができるが、通常は 0.1 μ m ~ 数 mm が好ましく、より好ましくは 0.1 μ m ~ 30 μ m の範囲である。

【0039】本発明の膜被覆粉体の好ましい 1 層の厚さ範囲は、膜物質および基体となる粒子の大きさによって異なる。膜物質が金属あるいは不透明金属酸化物、金属硫化物など吸収係数の大きい物質の場合には、基体粒子が 0.1 μ m ~ 1 μ m では 0.5 μ m、基体粒子が 1 μ m ~ 10 μ m では 0.001 μ m ~ 0.7 μ m、基体粒子が 10 μ m 以上では 0.001 μ m ~ 1.0 μ m であることが好ましい。膜物質が透明酸化物等のように吸収係数が小さい場合には、基体粒子が 0.1 μ m ~ 1 μ m では 0.01 μ m ~ 1.5 μ m、基体粒子が 1 μ m ~ 10 μ m では 0.01 μ m ~ 3.0 μ m、基体粒子が 10 μ m 以上では 0.01 μ m ~ 5.0 μ m であることが好ましい。また、上記本発明の膜被覆粉体の総膜厚の好ましい厚さ範囲も、基体となる粒子の大きさによって異なる。基体粒子が 0.1 μ m ~ 1 μ m では 0.1 μ m ~ 5 μ m、基体粒子が 1 μ m ~ 10 μ m では 0.1 μ m ~ 8 μ m、基体粒子が 10 μ m 以上では 0.1 μ m ~ 20 μ m であることが好ましい。

【0040】本発明の膜被覆粉体、塗料組成物は上記のように、その製造方法における製膜反応の際に、特に水系溶媒中で製膜反応させる場合、製膜反応溶媒として pH 一定条件の水系溶媒を用い、同時に膜被覆反応を超音波分散条件下で、基体の表面への被膜形成反応により形成される。本発明では製膜反応を一定にするために、水系溶媒に緩衝剤を添加し緩衝溶液とするかあるいはあらかじめ用意された緩衝溶液が用いられる。また製膜反応の際には緩衝溶液以外の膜原料を添加し製膜する。製膜原料添加により製膜を行う際に、pH が大きく変動する場合には、これを防ぐため、緩衝溶液を追加することが望ましい。本発明で言うところの pH 一定とは、pH が所定の pH の ± 2 以内、好ましくは ± 1 以内、より好ましくは ± 0.5 以内を言う。

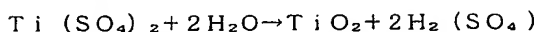
【0041】緩衝溶液は種々の系が用いられ、特に限定されないが、まず基体粒子が十分に分散できることが重要であり、同時に基体の表面に析出した金属水酸化物あるいは金属酸化物の膜被覆粉体も電気 2 重層の働きで分散でき、かつ上記の緩やかな滴下反応により緻密な被膜が製膜できる条件を満足するように選択する必要がある。従って、本発明の膜被覆粉体の製造法は従来の金属塩溶液の反応による中和や等電点による析出、または加熱により分解して析出させる方法とは異なるものである。

【0042】次に、超音波分散条件としては、種々の超音波発振装置が使用でき、例えば、超音波洗浄機の水槽を利用することができ、特に限定されない。しかし本発明の超音波分散の条件としては、発振装置の大きさ、反応容器の形状および大きさ、反応溶液の量、体積、基体

粒子の量等によって変化してくるので、それぞれの場合において、適切な条件を選択すればよい。本発明に使用される緩衝溶液としては、析出させる固相成分に依存し、特に限定されないが、T r i s系、ホウ酸系、グリシン系、コハク酸系、乳酸系、酢酸系、酒石酸系、塩酸系等が挙げられる。

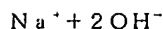
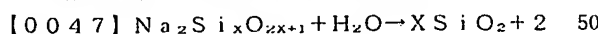
【0043】次に一例として、特に水系溶媒中で製膜反応させる場合、高屈折率の金属酸化物と低屈折率の金属酸化物の交互多層膜を形成する方法について具体的に説明する。まず、酸化チタンあるいは酸化ジルコニウムなどの被膜を形成する場合、酢酸／酢酸ナトリウム系等の緩衝溶液中に基体粒子を浸漬し超音波発振により分散し、チタンあるいはジルコニウムなどの金属塩である硫酸チタン、硫酸ジルコニウム等を原料とし、これら金属塩の水溶液を反応系に緩やかに滴下し、生成する金属水酸化物あるいは金属酸化物を基体粒子のまわりに析出させることにより行うことができる。この滴下反応の間、pHは上記緩衝溶液のpH（5.4）に保持される。反応終了後、この粉体を固液分離し、洗浄・乾燥後、熱処理を施す。乾燥手段としては真空乾燥、自然乾燥のいずれでもよい。また、不活性雰囲気中で噴霧乾燥機などの装置を用いることも可能である。なお、この被覆される膜が酸化チタンである場合には、酸化チタンの形成は下記の反応式で示される。

【0044】



【0045】硫酸チタニルのTiO₂含有量は5g／リットル～180g／リットルが好ましく、より好ましくは10g／リットル～160g／リットルである。5g／リットル未満では製膜に時間がかかりすぎ、また粉体処理量が減り、不経済であり、180g／リットルを超えて高くなると希釈液が添加中に加水分解を起こし製膜成分にならず、共に不適である。

【0046】続いて、二酸化ケイ素あるいは酸化アルミニウムなどの被膜を形成する場合、KCl／H₃BO₃系等にNaOHを加えた緩衝溶液中に上記のチタニアコート粒子を浸漬し分散し、ケイ素あるいはアルミニウムなどの金属塩であるケイ酸ナトリウム、塩化アルミニウム等を原料とし、これら金属塩の水溶液を反応系に緩やかに滴下し、生成する金属水酸化物あるいは金属酸化物を基体粒子のまわりに析出させることにより行うことができる。この滴下反応の間、pHは上記緩衝溶液のpH（9.0）に保持される。反応終了後、この粉体を固液分離し、洗浄・乾燥後、熱処理を施す。この操作により、基体粒子の表面に屈折率の異なる2層の、金属酸化物膜を形成する操作を繰り返すことにより、多層の金属酸化物膜をその表面上に有する粉体を得られる。なお、この被覆される膜が二酸化ケイ素である場合には、二酸化ケイ素の形成は下記の反応式で示される。



【0048】以下に、前記金属化合物膜の製膜方法について説明する。製膜方法としては、PVD法、CVD法あるいはスプレードライ法等の気相蒸着法により、基体粒子の表面に直接、蒸着する方法が可能である。しかしながら、本発明者らが先に提案した前記特開平6-228604号公報、特開平7-90310号公報あるいは国際公開WO96/28269号公報に記載されている金属アルコキシド法や、特開平11-131102号公報に記載の水系法が好ましい。この場合、線成長速度は固相析出速度よりも高くして、非晶質の均一膜が形成されるように反応条件を調整する。

【0049】前記有機物としては、特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂である。樹脂の具体例としては、セルロース、酢酸セルロース、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。

(1) 有機物膜（樹脂膜）を形成する場合、

a. 液相中、基体粒子を分散させて乳化重合させることにより、その粒子の上に樹脂膜を形成させる方法（液相中での重合法）や、b. 気相中での製膜法（CVD）

（PVD）等が採られる。

【0050】本発明の塗料組成物に含有される膜被覆粉体として、基体粒子上に多層膜を有するものを製造する場合の例を以下に示す。例えば、前記の基体粒子が高屈折率の物質からなるものであれば、その上に低屈折率の光透過性膜を設け、さらにその上に高屈折率の粒子構成膜、またさらに、その上に低屈折率の光透過性膜と、順次交互に設ける。また、基体粒子が低屈折率のものならば、その上に高屈折率の粒子構成膜、さらにその上に低屈折率の光透過性膜、またさらにその上に、高屈折率の粒子構成膜と、順次設ける。

【0051】次に、本発明において製膜に使用する具体的原料、特に金属塩について説明する。高屈折率の膜を製膜するのに使用する原料としては、酸化チタン膜用には、チタンのハロゲン化物、硫酸塩等、酸化ジルコニウム膜用には、ジルコニウムのハロゲン化物、硫酸塩、カルボン酸塩、シュウ酸塩、キレート錯体等、酸化セリウム膜用には、セリウムのハロゲン化物、硫酸塩、カルボン酸塩、シュウ酸塩等、酸化ビスマス膜用には、ビスマスのハロゲン化物、硝酸塩、カルボン酸塩等、酸化インジウム膜用には、インジウムのハロゲン化物、硫酸塩等が好ましい。また、低屈折率の膜を製膜するのに使用する原料としては、酸化ケイ素膜用には、ケイ酸ソーダ、水ガラス、ケイ素のハロゲン化物、アルキルシリケート等の有機ケイ素化合物とその重合体等、酸化アルミニウム膜用には、アルミニウムのハロゲン化物、硫酸塩、キ

レート錯体等、酸化マグネシウム膜用には、マグネシウムの硫酸塩、ハロゲン化物等が好ましい。また、例えば酸化チタン膜の場合には、塩化チタンに硫酸チタンを混合すると、より低温で屈折率の高いルチル型の酸化チタン膜になる等の効果がある。

【0052】また、被覆の際の反応温度は各金属塩の種類に適した温度に管理して被覆することにより、より完全な酸化物膜を製作することができる。水系溶媒中での基体の表面への被膜形成反応（固相析出反応）が遅すぎる場合には、反応系を加熱して固相析出反応を促進することもできる。但し、加熱の熱処理が過剰であると、該反応速度が速すぎて、過飽和な固相が膜にならず、水溶液中に析出し、ゲルあるいは微粒子を形成し、膜厚制御が困難になる。

【0053】被覆膜は製作後、蒸留水を加えながら傾斜洗浄を繰り返して、電解質を除去した後、乾燥・焼成等の熱処理を施し、固相中に含まれた水を除去して、完全に酸化物膜とすることが好ましい。また、製膜後の粉体を回転式チューブ炉などで熱処理することにより、固着を防ぐことができ、分散された粒子を得ることができる。水酸化物膜あるいは酸化物膜を形成し、それを熱処理するには、各層を被覆する毎に熱処理しても良く、また、目的の多層膜を完成後最後に熱処理しても良い。熱処理条件は反応系により異なるが、上記の熱処理温度としては200～1300℃であり、好ましくは400～1100℃である。200℃以下では塩類や水分が残ってしまう事あり、1300℃を超えて高くなると、膜と基体が反応し別の物質となることがあり、共に不適である。熱処理時間としては0.1～100時間であり、好ましくは0.5～50時間である。

【0054】次に本発明に係る膜被覆粉体を含有する塗料組成物を調製する場合の（1）各特定色系インキあるいは塗料組成物（流体）および（2）各特定色系トナー、各特定色系乾式インキ組成物（粉体）のそれぞれについて説明する。

（1）本発明において特定の色系インキあるいは塗料組成物（流体）の媒質（ビヒクル）としては、カラー印刷用、カラー磁気印刷用、カラー磁気塗料用に用いられる、従来公知のワニスを用いることができ、例えば液状ポリマー、有機溶媒に溶解したポリマーやモノマーなどを粉体の種類やインキの適用方法、用途に応じて適宜に選択して使用することができる。

【0055】上記液状ポリマーとしては、ポリベンタジエン、ポリブタジエン等のジエン類、ポリエチレングリコール類、ポリアミド類、ポリプロピレン類、ワックス類あるいはこれらの共重合体組成体等を挙げることができる。有機溶媒に溶解するポリマーとしては、オレフィン系ポリマー類、オリゴエステルアクリレート等のアクリル系樹脂類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリイソシアネート類、アミノ樹脂類、キシレン樹脂類、ケト

ン樹脂類、ジエン系樹脂類、ロジン変性フェノール樹脂、ジエン系ゴム類、クロロブレン樹脂類、ワックス類あるいはこれらの変性体や共重合体などを挙げることができる。有機溶媒に溶解するモノマーとしては、スチレン、エチレン、ブタジエン、プロピレンなどを挙げることができる。有機溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロシン、ベンジン炭化水素類、エステル類、エーテル類あるいはこれらの変性体や共重合体などを挙げることができる。

【0056】（2）特定色系トナー、特定色系乾式インキ、特定色系乾式塗料組成物（粉体）は、上記特定色系多層膜被覆粉体を、樹脂とあるいは必要に応じて調色材とを、スクリー型押出機、ロールミル、ニーダなどで直接混練し、ハンマミル、カッターミルで粗粉碎したあと、ジェットミルなどで微粉碎し、エルボージェットなどで必要な粒度に分級することにより粉体状シアン色色材組成物を得ることができる。また、乳化重合法や懸濁重合法などの重合法を用いて、特定色系多層膜被覆粉体を粉体状特定色系塗料組成物とすることもできる。さらに、特定色系多層膜被覆粉体と樹脂、調色剤などの添加剤および溶剤をコロイドミルや3本ロールで液状化しインキ塗料などの液状特定色系塗料組成物とすることもできる。

【0057】明度を上げるための調色材としては、白色顔料（展色材）である、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化珪素、酸化アンチモン、酸化鉛等あるいはこれらの複合酸化物類、また炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の炭酸塩、あるいは硫酸バリウム、硫酸カルシウムのような硫酸塩類、硫酸亜鉛のような硫化物あるいは前記酸化物や炭酸塩および硫酸塩を焼結した複合酸化物、複合含水酸化物類が挙げられる。

【0058】彩度、色相を調整するため、特にフルカラー用混色で色再現用に使用する場合の調色材としては、青色顔料である（有機染料・顔料）アルカリブルーレーキ、ピーコックレーキ、ピーコックレーキブルー等のレーキ染料およびレーキ顔料、オイルブルー等、オイル染料顔料、アルコールブルー等のアルコール染料、フタロシアニン、銅フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料等、（無機顔料）ウルトラマリン等の酸化物硫化物複合顔料、鉄青、ミロリーブルー等の銅系群青紺青顔料類、コバルトブルー、セルリアンブルー等の酸化コバルト系複合酸化物類青色顔料、青色系有機染料および顔料および青色無機顔料アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ等のレーキ染料、レーキ系顔料無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン等のフタロシアニン系染料顔料および緑色顔料であるクロームグリーン、ジungkグリー、酸化クロム、含水クロム（ビリジアン）等のクロ

ム系酸化物および含水酸化物、エメラルドグリーン等の銅系酸化物、コバルトグリーン等のコバルト系酸化物等の無機顔料あるいは、ピグメントグリーン、ナフトールグリーンなどのニトロソ顔料、グリーンゴールド等のアゾ系顔料、フタロシアニングリーン、ポリクロム銅フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、マラカイトグリーンレーキ、アシッドグリーンレーキなどのレーキ系、オイルグリーン等、オイル染料顔料アルコールブルー等のアルコール染料顔料等有機顔料が挙げられる。しかし本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0059】さらに、微妙な色調制御においては青色、黄色、赤紫色などの顔料や染料を用いて調色することが必要の場合は、これらの顔料を添加することにより最適の特定色とすることが好ましい。この粉体状特定色系塗料組成物の場合、(a) 上記粉砕法で製造する場合の樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、ブタジエン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。(b) 重合法の場合、エステル、ウレタン、酢酸ビニル、有機ケイ素、アクリル酸、メタアクリル酸、スチレン、エチレン、ブタジエン、プロピレン等のうち1種あるいは複数の混合物から重合を開始させ、重合体あるいはこれらの共重合体などが形成される。

【0060】本発明の膜被覆粉体を含有する塗料組成物は上記のように、(1) 各特定色系インキあるいは塗料様組成物(流体)および(2) 各特定色系トナー、各特定色系乾式インキ様組成物(粉体)の形をとる。また、流体状の場合には、特定色系インキ、塗料等であり、前記調色材、乾燥の遅い樹脂には固化促進剤、粘度を上げるために増粘剤、粘性を下げるための流動化剤、粒子同志の分散のために分散剤などの成分を含ませることができる。一方、粉体の場合には、(a) 粉砕法で粉体を製造する場合には、前記調色材、乾燥の遅い樹脂には固化促進剤、混練の際の粘性を下げるためには流動化剤、粒子同志の分散のためには分散剤、紙等への定着のための電荷調整剤、ワックスなどの成分を含ませることができる。(b) 重合法を用いる場合には、前記調色材、重合開始剤、重合促進剤、粘度を上げるためには増粘剤、粒子同志の分散のためには分散剤、紙等への定着のための電荷調整剤、ワックスなどの成分を含ませることができる。本発明の各色系塗料組成物中の多層膜被覆粉体は、単一の粉体ないしは分光特性の異なる複数の粉体の組み合わせにより、湿式および乾式カラー印刷や湿式および乾式カラー磁気印刷に適用できるほか、3原色の粉体を用いて、可視光、非可視光(紫外域およびシアン外域)、蛍光発色および磁気、さらに電気(電場の変化)の6種の組合せの識別機能を持ち、印刷物の偽造防止用カラー

磁性インキなどセキュリティ機能を必要とする他の用途に適用することができる。

【0061】前記本発明の塗料組成物を各特定色系インキあるいは塗料様組成物または各特定色系トナー、各特定色系乾式インキ様組成物、各特定色系乾式塗料組成物として、基材に印刷、溶融転写または被塗装体に塗布する場合、塗料組成物中の各特定色系多層膜被覆粉体と樹脂の含有量の関係は、体積比で1:0.5~1:1.5である。媒質の含有量が少な過ぎると塗布した膜が被塗装体に固着しない。また、多過ぎると顔料の色が薄くなりすぎ良いインキまたは塗料といえない。また、各色系インキあるいは塗料組成物中の各色系色材および樹脂を合わせた量と溶剤の量との関係は、体積比で1:0.5~1:1.0であり、溶剤の量が少な過ぎると塗料の粘度が高く、均一に塗布できない。また、溶剤の量が多過ぎると塗膜の乾燥に時間を要し塗布作業の能率が極端に低下する。

【0062】また、基材に印刷、溶融転写または被塗装体に塗料を塗布した際の塗膜の色の濃度は、被塗装体の単位面積当たりに載った顔料の量によって決まる。塗料が乾燥した後の被塗装体上の本発明の各色系多層膜被覆粉体の量は、均一に塗布した場合の面積密度で1平方メートルあたり0.1~300gであり、好ましくは0.1~100gであれば良好な塗装色が得られる。面積密度が前記の値より小さければ被塗装体の地の色が現れ、前記の値より大きくても塗装色の色濃度は変わらないので不経済である。すなわち、ある厚さ以上に顔料を被塗装体上に載せても、塗膜の下側の顔料にまでは光が届かない。かかる厚さ以上に塗膜を厚くすることは、塗料の隠蔽力を越えた厚さであるので塗装の効果がなく不経済である。ただし、塗膜の磨耗を考慮し、塗膜の厚さが摩り減るため厚塗りする場合はこの限りではない。また特定の意匠等を部分的に形成する場合にもこの限りではない。

【0063】

【実施例】以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、勿論本発明の範囲は、これらによって限定されるものではない。

【実施例1】(カラーシフトの大きい酸化物膜被覆アルミ粉を用いた塗料組成物)

(第1層チタニア膜の製膜)セパラブルフラスコ中で、50gの粒状アルミニウム粉体を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、チタニア被覆粒状アルミニウム粉体A1を得た。この酸化チタン膜被覆粉体A1は750nmに分光

反射曲線のピーク波長を有し、淡赤色であった。

【0064】(緩衝溶液1の調整) 1リットルの水に0.3モルの塩化カリウムと0.3モルのほう酸を溶解し水溶液1とする。1リットルの水に0.4モルの水酸化ナトリウムを溶解し水溶液2とする。水溶液1と水溶液2を容積比で250:115で混合し、緩衝溶液1とする。

【0065】(第2層シリカ膜の製膜) 20gのシリカ被覆粒状アルミニウム粉体A1に対し、あらかじめ準備しておいた3751gの緩衝溶液1と純水313mlを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、アルミニウム粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1400mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃で、8時間乾燥し、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体A2を得た。

【0066】(緩衝溶液2の調整) 1リットルの水に0.3モルの無水酢酸を溶解し水溶液3とする。1リットルの水に0.9モルの酢酸ナトリウムを溶解し水溶液4とする。水溶液3と水溶液4と純水を、容積比で50:100:250で混合し、緩衝溶液2とする。

【0067】(第3層チタニア膜の製膜) 20gの上記粉体A2に対し、5210gの緩衝溶液2と純水5210mlを用意し、その混合液中にA2を、同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50~55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2110mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂濃度15wt%に変更)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体A3を得た。この粉体は帯赤黄色であり、最大反射ピークは667nmであった。

【0068】(第4層シリカ膜の製膜) 20gのシリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体A3に対し、1層目と同様に、あらかじめ準備しておいた3761mlの緩衝溶液1と純水320mlを入れ、28kHz、600

wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、アルミニウム粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1563mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃で、8時間乾燥し、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体A4を得た。

【0069】(第5層チタニア膜の製膜) 40gの上記粉体A4に対し、3852mlの緩衝溶液2と328mlの純水を用意し、その混合液中に粉体A4を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50~55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、1568mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂、15wt%)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に固相微粒子として析出させ、その微粒子を膜の中に取り込んだ。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体A5を得た。この5層膜被覆粉体A5は鮮明な赤色であり、最大反射ピークは718nmであった。

【0070】上記各膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、そのピーク波長での反射率、被覆膜の屈折率、膜厚、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)の値を下記の方法で測定した。

1) 粉体色の垂直反射光の測定については、日本分光製V-570、積分球付分光光度計を用いた。分光反射率および色温度はJIS Z 8722(1982)に基づき、測定した。

2) 膜厚の測定方法はWO96/28269をはじめ特願2000-84256等に記載の方法に基づき、コンピュータシミュレーションと波形により膜厚を最適化し求めた。

上記第1~5層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表1に示す。

【0071】

【表1】

(表1)

被覆層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピークの高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層チタニア膜	112	780	38	64	1/1.68
第2層シリカ膜	150	—	—	—	—
第3層チタニア膜	110	780	58	55	1/0.95
第4層シリカ膜	160	—	—	—	—
第5層チタニア膜	111	787	70	49	1/0.7

【0072】(塗料化) 次の配合比で塗料化を行った。

アクリル樹脂ワニス (アクリディックA405)	35重量部
エポキシ樹脂ワニス (エボン1001:50%液)	10重量部
メラミン樹脂ワニス (スーパーベッカミンJ820)	5重量部
粉体A	5重量部
キシレン	24重量部
ブチルアルコール	19重量部
セロソルブアセテート	1.49重量部
シリコーン (SF69:10%液)	0.01重量部

【0073】上記キシレン、ブチルアルコールとシリコーンを混合した溶液に、粉体Aを加え高速攪拌機5分間分散した後、アクリル樹脂ワニス、エポキシ樹脂ワニスおよびメラミン樹脂ワニスを加え十分に均一化した。塗料組成物Aを得た。

【0074】(塗布面の評価) 得られた塗料組成物Aを排気装置の付いたドラフト内で、鉄板に均一に塗布した。塗布後その板を常温乾燥後、さらに箱形乾燥機で160℃で3時間加熱乾燥し塗布板Aを得た。得られた塗布板Aを垂直に見た場合の色は赤色であった。また塗布板を50度傾けた色は、青色であった。

【0075】〔実施例2〕(酸化膜被覆アルミ粉体) (第1層シリカ膜の製膜) 20gの板状アルミニウム粉体(平均粒径8.5μm)に対し、あらかじめ準備しておいた3,751gの緩衝溶液1と純水313mlを入れ、28kHz、600wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、アルミニウム粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1,400mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃で、8時間乾燥した後、窒素雰囲気中で500℃で熱処理し、シリカ被覆粒状アルミニウム粉体B1を得た。

【0076】(第2層チタニア膜の製膜) 20gの上記粉体B1に対し、5210gの緩衝溶液2と純水5,210mlを用意し、超音波分散しながら、超音波浴槽中

20 で十分に分散した。その後、液の温度を50~55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2,210mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂濃度15wt%に変更)を1,25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体B2を得た。この粉体は帯赤黄色であり、最大反射ピークは667nmであった。

【0077】(第3層シリカ膜の製膜) 20gのシリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体B2に対し、1層目と同様に、あらかじめ準備しておいた3,761mlの緩衝溶液1と純水320mlを入れ、28kHz、600wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、マグネタイト粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1,563mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃で、8時間乾燥し、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体B3を得た。

【0078】(第4層チタニア膜の製膜) 40gの上記粉体B3に対し、3,852mlの緩衝溶液2と328m

1の純水を用意し、その混合液中に粉体B3を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、812mlの硫酸チタン水溶液(TiO₂、15wt%)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、固相微粒子を析に3時間反応を行い、未反応分を徐々に固相微粒子として析出させ、その微粒子を膜の中に取り込んだ。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を10 除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア被覆粒状アルミニウム粉体B4を得た。この4層膜被覆粉体Bは鮮明な緑色であり、最大反射ピークは558nmであった。

【0079】(第5層二三酸化鉄の製膜)ウォーターバス中に容器に入れたシリカ製膜と水系チタニア用緩衝液*

(表2)

被覆層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピークの高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層シリカ膜	103	—	—	—	—
第2層チタニア膜	75	667	48	56	1/1.16
第3層シリカ膜	98	—	—	—	—
第4層チタニア膜	76	558	58	49	1/0.84
第5層ヘマタイト膜	151	606	70	44	1/0.68

【0081】(塗料化) 次の配合比で塗料化を行った。※ ※【0082】

アクリル樹脂ワニス(アクリディック、A405)	64	重量部
メラミン樹脂ワニス(スーパーベッカミン、J820)	28	重量部
粉体B	1.5	重量部
キシレン	5	重量部
セルソルブアセテート	1.49	重量部
シリコーン(SF69:10%)	0.01	重量部

【0083】キシレンとシリコーンを混合した溶液に、粉体Bを加え高速攪拌機5分間分散した後、アクリル樹脂ワニスおよびメラミン樹脂ワニスを加え十分に均一化した。塗料組成物Bを得た。

【0084】(塗布面の評価) 得られた塗料組成物Bを40 排気装置の付いたドラフト内で、鉄板に均一に塗布した。塗布後その板を常温乾燥後、さらに箱形乾燥機で160℃で3時間加熱乾燥し塗布板Bを得た。得られた塗布板Bを垂直に見た場合の色は黄色であった。また塗布板を50度傾けた色は、赤紫色であった。

【0085】〔実施例3〕(白雲母を用いた触媒塗料組成物)

(第1層チタニア膜の製膜) 基体粒子として、20gの球状白雲母粉(平均粒径13.3μm)に対し、2,626mlの緩衝溶液2中に超音波浴槽中で十分に分散した。そ

*4溶液、3,200mlを90℃に保持し、これにB4、20gを加え十分に攪拌分散させた。この溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄(4水塩)0.1M-45mlと硫酸第二鉄(n水塩:nは約10.38)0.2M-45ml酸性混合溶液を0.7ml/分で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら2時間反応させた。製膜反応終了後、十分な純水を用いて、傾斜洗浄にて電解質を除去した。粉体を固液分離後、110℃で8時間乾燥し、乾燥終了後、窒素雰囲気下の回転式チューブ炉で650℃で熱処理しシリカ/チタニア/ヘマタイト被覆粒状アルミニウム粉体Bが得られた。得られた粉体Bの色は反射ピーク606nmで、70%であり、色は鮮やかな黄色であった。上記第1～5層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表2に示す。

【0080】

【表2】

の液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた硫酸チタン水溶液58mlを1.8ml/分の一定速度で徐々に滴下した。滴下後2時間反応させ、チタニア被覆白雲母粉C1を得た。

【0086】(第2層シリカ膜の製膜) 上記チタニア被覆白雲母粉C1、15gにシリカ膜の製膜を行った。緩衝溶液量は3,751ml、ケイ酸ナトリウム水溶液の滴下速度40ml/分として製膜を行い、未反応物がなくなるまで、2時間反応させ、前記と同様に洗浄し、洗浄後、回転式チューブ炉で、窒素雰囲気中で500℃で30分加熱処理(焼成)を行い、緻密なチタニア膜を有するシリカ/チタニア被覆白雲母粉C2を得た。

【0087】(第3層チタニア膜の製膜) 15gの上記粉体C2に対し、5210gの緩衝溶液2と純水5,210mlを用意し、その混合液中にC2を攪拌しながら、

超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を 50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2.110mlの硫酸チタニル水溶液(TiO_2 、15wt%)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、液を僅かに白濁させながら滴下を終了させた。滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を完全に析出させ、表面に多数の凹凸のある多孔質な膜とした。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰な硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉*10

(表3)

被覆層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピークの高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層チタニア膜	112	780	38	64	1/1.68
第2層シリカ膜	150	—	—	—	—
第3層チタニア膜	111	787	60	55	1/0.92

【0089】(塗料化) 次の配合比で、塗料を試作した。

粉体 C 3
アミノ油酸亜鉛
大豆スタンド油

【0091】上記アミノ油酸亜鉛と大豆スタンド油を混合し、これに粉体 C 3 を少量ずつ添加し、均一化して堅練塗料組成物 C を得た。

【0092】(塗布面の評価) 得られた塗料組成物 C を排気装置の付いたドラフト内で、鉄板に均一に塗布した。塗布後その板を常温乾燥後、さらに箱形乾燥機で160℃で3時間加熱乾燥し塗布板 C を得た。得られた塗布板 C を垂直に見た場合の色は赤色であった。また塗布板を50度傾けた色は、青色であった。

【0093】【実施例4】(カラーシフトの大きい酸化物膜被覆板状鉄粉を用いた塗料組成)

(第1層チタニア膜の製膜) セパラブルフラスコ中で、20gの板状鉄粉体(平均粒径15ミクロン)を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンインプロボキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、チタニア被覆板状鉄粉体 D 1 を得た。この酸化チタン膜被覆粉体 D 1 は390nmと787nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、赤紫であった。

【0094】(緩衝溶液1の調整) 1リットルの水に0.3モルの塩化カリウムと0.3モルのほう酸を溶解し水溶液1とする。1リットルの水に0.4モルの水酸化ナトリウムを溶解し水溶液2とする。水溶液1と水溶液2を容積比で250:115で混合し、緩衝溶液1と

*を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、350℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア被覆白雲母粉 C 3 を得た。比表面積は46平方メートル/gであった。この3層膜被覆粉体 C 3 は帯赤色であり、最大反射ピークは787nmであった。上記第1～3層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表3に示す。

【0088】

【表3】

※【0090】

91 重量部
0.9 重量部
8.1 重量部

する。

【0095】(第2層シリカ膜の製膜) 20gのチタニア被覆板状鉄粉体 D 1 に対し、あらかじめ準備しておいた3751gの緩衝溶液1と純水313mlを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、鉄粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1400mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空气中で150℃で、8時間乾燥し、シリカ/チタニア被覆板状鉄粉体 D 2 を得た。

【0096】(第3層チタニア膜の製膜)

(緩衝溶液2の調整) 1リットルの水に0.3モルの無水酢酸を溶解し水溶液3とする。1リットルの水に0.9モルの酢酸ナトリウムを溶解し水溶液4とする。水溶液3と水溶液4と純水を、容積比で50:100:250で混合し、緩衝溶液2とする。

【0097】(硫酸チタン水溶液の調整) TiO_2 濃度が10wt%になるように硫酸チタンを水に添加し、濃度調整し、硫酸チタン水溶液とした。

【0098】(チタニア製膜) 5.5gの粉体に対し、上記粉体 D 2 に対し、250mlの緩衝液2(pH:4.1)を用意し、その緩衝溶液2中に D 2 を超音波浴槽中

で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた硫酸チタン水溶液57mlを1.5ml/分で滴下し、未反応分を徐々に析出させた。

(洗浄乾燥) 製膜反応終了後、純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、表面が平滑なシリカ/チタニア被覆板状鉄粉D3を得た。この3層膜被覆粉体D3は最大反射ピークは388nmと778nmになり、赤紫色であった。

【0099】(第4層シリカ膜の製膜) 20gのシリカ/チタニア被覆板状鉄粉体D3に対し、第2層目と同様の3751gの緩衝溶液1と純水313mlを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、鉄粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1400mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーション

(表4)

被覆層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピークの高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層チタニア膜	50	390	33	43	1/1.30
第2層シリカ膜	99	—	—	—	—
第3層チタニア膜	82	388	44	43	1/0.98
第4層シリカ膜	103	—	—	—	—
第5層チタニア膜	148	392	61	27	1/0.44

【0102】(塗布溶液化) アクリル樹脂5%含有するキシレン溶液100mlに前記粉体Dを15g分散させ、アート紙上にブレードコーターで塗布した。アート紙を模様通りに切り抜き、さらにアート紙上に貼付したところ、その模様を上から見た色は灰色で無彩色であった。しかし、この塗布紙を貼った紙を30度傾けると緑色になった。また60度傾けて見た入射角は赤紫であった。最後に垂直に戻すと灰色無彩色になった。これは、390nm付近の赤紫色と557nmにある緑色がちょうど補色になり、両方が足されて無彩色になっているが、少し傾けると390nm付近赤紫が可視域から消えると同時に可視域に緑色が現れ、さらに、傾けると緑色が消え、逆に十分傾けると緑色のピークが消え、赤外域から次の赤紫のピークが現れたものと考えられる。

【0103】〔実施例5〕(カラーシフトの大きい酸化物膜被覆板状鉄粉を用いた塗料組成物)

(第1層シリカ膜の製膜) セパラブルフラスコ中で、2

* ヲンを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空气中で150℃で、8時間乾燥し、シリカ/チタニア被覆板状鉄粉体D4を得た。

【0100】(第5層チタニア膜の製膜) 5.5gの粉体に対し、上記粉体D4に対し、250mlの緩衝液2(pH: 4.1)を用意し、その緩衝溶液2中にD4を超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた硫酸チタン水溶液57mlを1.5ml/分で滴下し、未反応分を徐々に析出させた。製膜反応終了後、純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、表面が平滑なシリカ/チタニア被覆板状鉄粉Dを得た。この5層膜被覆粉体Dは最大反射ピークは392nmと557nmになり、灰色であった。上記第1～5層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表4に示す。

【0101】

【表4】

2gの板状鉄粉体(平均粒径15ミクロン)を、あらかじめ198.3gのエタノールに10.7gのシリコンエトキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいたアンモニア水(29%)10.7gと8.8gの純水とを混合した溶液を添加した。添加後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ被覆板状鉄粉体E1を得た。

【0104】(第2層チタニア膜の製膜) セパラブルフラスコ中で、22gのシリカ被覆板状鉄粉体E1を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応

後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、シリカ/チタニア被覆板状鉄粉体E2を得た。この酸化チタン膜被覆粉体E2は540nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、濃緑であった。

【0105】(緩衝溶液1の調整) 1リットルの水に0.3モルの塩化カリウムと0.3モルのほう酸を溶解し水溶液1とする。1リットルの水に0.4モルの水酸化ナトリウムを溶解し水溶液2とする。水溶液1と水溶液2を容積比で250:115で混合し、緩衝溶液1とする。

【0106】(第3層シリカ膜の製膜) 22gのシリカ/チタニア被覆板状鉄粉体E2に対し、あらかじめ準備しておいた3751gの緩衝溶液1と純水313mlを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、鉄粉を含む緩衝溶液1中で攪拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1400mlのケイ酸ナトリウム水溶液を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃で、8時間乾燥し、シリカ/チタニア被覆板状鉄粉体E3を得た。

*

(表5)

被覆層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピークの高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層シリカ膜	75	—	—	—	—
第2層チタニア膜	55	540	35	44	1/1.25
第3層シリカ膜	75	—	—	—	—
第4層チタニア膜	70	543	51	23	1/0.45

【0110】(塗布液の作成) 次の配合比で塗布液Eを製造した。

※

粉体E

樹脂溶液PAM(SP-67)(三井東圧化学製)

(アミル系樹脂20%含有)

純水

【0112】粉体Eを樹脂溶液の中に入れ更に、これに攪拌しながら、純水を加え、塗布液ELを得た。

【0113】(塗布) 塗布液ELをアート紙の上に均一に塗布した、粉体の塗布量は51g/m²となった。この塗布紙の垂直から見た色は緑であり、最大反射ピークは560nmであった。またこの塗布紙を50度の角度から見た色は赤色であった。

【0114】〔実施例6〕(鉄粉を用いた赤紫粉体)

(第1層シリカ膜の製膜) セパラブルフラスコ中で、板状鉄粉(平均粒径15μm)30gを、エタノール196g、

*【0107】(緩衝溶液2の調整) 1リットルの水に0.3モルの無水酢酸を溶解し水溶液3とする。1リットルの水に0.9モルの酢酸ナトリウムを溶解し水溶液4とする。水溶液3と水溶液4と純水を、容積比で50:100:250で混合し、緩衝溶液2とする。

【0108】(第4層チタニア膜の製膜) 22gの上記粉体E3に対し、5210gの緩衝溶液2と純水5210mlを用意し、その混合液中にE3を、同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50~55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2110mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂、濃度15wt%に変更)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分加熱処理(焼成)を行い、シリカ/チタニア被覆板状鉄粉体Eを得た。この粉体は緑色であり、最大反射ピークは543nmであった。上記第1~4層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表5に示す。

【0109】

【表5】

※【0111】

43重量部

40重量部

13重量部

純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液に添加して超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート(TEOS)6gを添加し、5時間反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカ被覆鉄粉F1を得た。

【0115】（第2層チタニア膜の製膜）セパラブルフラスコ中で、シリカ被覆鉄粉F1の30gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、シリカ被覆鉄粉F1を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後、酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉F2を得た。この酸化チタン膜は、455nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、シアン色であった。

【0116】（第3層シリカ膜の製膜）30gの酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉F2に対し、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液を超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート（TEOS）6gを添加し、5時間反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカ被覆鉄粉F3を得た。

【0117】（第4層チタニア膜の製膜）セパラブルフラスコ中で、シリカ被覆鉄粉F3の30gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、シリカ被覆鉄粉F3を該中に*

*分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後、酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉F4を得た。この酸化チタン膜は450nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、緑色であった。

【0118】（第5層チタニア膜の製膜）セパラブルフラスコ中で、酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉F4の30gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、粉体F4を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後粉体F5を得た。この酸化チタン膜は382nmと821nmに分光反射曲線のピーク波長結有しさらに356nm、556nmと900nmに吸収ボトムを有し、赤紫色粉であった。また、F5の10kOeでの磁化は170emu/gであった。上記第1～5層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ（H）、半値幅（W）およびその比（H/W）を表6に示す。

【0119】

【表6】

（表6）

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層チタニア膜	81	—	—	—	—
第2層チタニア膜	56	455	40	40	1/1
第3層シリカ膜	88	—	—	—	—
第4層チタニア膜	55	450	65	33	1/0.5
第5層チタニア膜	49	382	71	30	1/0.42

【0120】〔実施例7〕（粒状鉄粉を用いた赤紫粉体1）

（第1層シリカ膜の製膜）セパラブルフラスコ中で、20gの粒状カーボニル鉄粉（平均粒径1.8μm）を、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液に添加し、超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート（TEOS）6gを添加し、5時間反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥

後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカ被覆鉄粉G1を得た。

（第2層チタニア膜の製膜）

【0121】セパラブルフラスコ中で、シリカ被覆鉄粉G1の20gに対しあらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、粉体G1を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理

し、冷却後酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉G2を得た。この酸化チタン膜は、451nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、シアン色であった。

【0122】(第3層シリカ膜の製膜) 20gの酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉G2に対し、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液を用意し、鉄粉G2を該液に添加して超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート (TEOS) 6gを添加し、5時間反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカ被覆鉄粉G3を得た。

【0123】(第4層チタニア膜の製膜) セパラブルフラスコ中で、シリカ被覆鉄粉G3の20gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、粉体G3を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チュ

(表7)

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層シリカ膜	81
第2層シリカ膜	55	451	40	40	1/1
第3層シリカ膜	88
第4層シリカ膜	55	450	65	33	1/0.5
第5層シリカ膜	49	380	71	30	1/0.42

【0126】(偽造防止判別物の製造方法) 15gの粉体F5を、100ml/リットルのポリメタクリルアミン水溶液10mlに練り込み、インキ様組成物LFとした。理想科学製PG10を用いて模様1を印刷し判別用印刷物PFを得た。次に15gの粉体G5を、100ml/リットルのポリメタクリルアミン水溶液10mlに練り込み、インキ様組成物LGとした。理想科学製PG10を用いてインキ様組成物LGで「A」の模様を印刷し、周りをLFを用いて印刷し判別用印刷物PFを得た。この印刷物PFは垂直に見た場合、全面赤紫色であったが見る角度を変え、30度程度傾けてみたところ、「A」の字は緑色に変化し、周りは赤紫色のままであった。このように目視で容易に真贋判別できる。また磁気ヘッドで「A」の印刷部分をスキャンしたところ、「A」の印刷部分で強い反応が出た。さらにビップフジモト製医療用磁石を近づけたところ印刷部分が磁力で吸引された。

【0127】(実施例8)(鉄粉を用いた銀被覆黄緑色粉体)

(第1層シリカ膜の製膜)セパラブルフラスコ中で、板

*一ブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉G4を得た。この酸化チタン膜は、450nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、緑色であった。

【0124】(第5層チタニア膜の製膜) シリカ被覆鉄粉G4の20gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、該粉体G4を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後粉体G5を得た。この酸化チタン膜は、380nmと820nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、さらに355nm、556nmと902nmに吸収ボトムを有し、赤紫色であった。また、粉体G5の10kOeでの磁化は140emu/gであった。上記第1～5層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表7に示す。

【0125】

【表7】

状鉄粉(平均粒径15μm)30gを、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液に添加し、超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート (TEOS) 6gを添加し、5時間反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカ被覆鉄粉H1を得た。

(第2層チタニア膜の製膜) シリカ被覆鉄粉H1の30gに対しあらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、粉体H1を該中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で11

0℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉H2を得た。この酸化チタン膜は、455nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、シアン色であった。

【0128】(第3層シリカ膜の製膜) 30gの酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉H2に対し、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液を用意し、粉体H2を該混合液に添加し、超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート (TEOS) 6gを添加し、5時間

反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカ被覆鉄粉H3を得た。

【0129】(第4層チタニア膜の製膜) シリカ被覆鉄粉H3の30gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、該粉体H3を該液中に分散した

後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉H4を得た。この酸化チタン膜は、450nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、緑色であった。

【0130】(第5層チタニア膜の製膜) シリカ被覆鉄粉H4の30gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、該粉体H4を該液中に分散した

後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉H5を得た。

【0131】(第6層銀膜の製膜) 酒石酸4gとブドウ糖45gを純水1リットルに溶解しながら加熱し、溶液とした後加熱を続け5分間沸騰させた。その後自然放冷し、室温まで冷却後エタノール100mlを混合し、均一化した後5日間冷暗所で保存して還元液を調製した。純水60mlに硝酸銀2gを溶解し、溶解後アンモニア水(29%溶液)を入れ酸化銀を沈殿させ、さらにアンモニアを添加し、完全に溶解した後、あらかじめ用意しておいた水酸化ナトリウム1.4gを純水60mlに溶解した水溶液を添加し、酸化銀を沈殿させ、さらにアンモニアを添加し、完全に溶解銀液とした。この銀液中に粉体H5を分散し、攪拌しながら上記還元液200mlを投入し、投入後30分反応させ、反応終了後、デカンテーションで洗浄した後固液分離し、真空乾燥機で250℃で8時間乾燥した。乾燥後、588nmにピークを有する黄緑色粉体H6を得た。上記第1～6層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表8に示す。

【0132】

【表8】

(表8)

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層シリカ膜	81
第2層チタニア膜	56	455	40	40	1/1
第3層シリカ膜	88
第4層チタニア膜	55	450	65	33	1/0.5
第5層チタニア膜	49	382	71	30	1/0.42
第6層銀層	25	588	72	28	1/0.4

【0133】(実施例9)(球状鉄粉を用いた黄緑粉体2)

(第1層シリカ膜の製膜) セパラブルフラスコ中で粒状カーボニル鉄粉(平均粒径1.8ミクロン)20gを、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液に添加し、超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート (TEOS) 6gを添加し、5時間反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨て

た。

【0131】(第6層銀膜の製膜) 酒石酸4gとブドウ糖45gを純水1リットルに溶解しながら加熱し、溶液とした後加熱を続け5分間沸騰させた。その後自然放冷し、室温まで冷却後エタノール100mlを混合し、均一化した後5日間冷暗所で保存して還元液を調製した。純水60mlに硝酸銀2gを溶解し、溶解後アンモニア水(29%溶液)を入れ酸化銀を沈殿させ、さらにアンモニアを添加し、完全に溶解した後、あらかじめ用意しておいた水酸化ナトリウム1.4gを純水60mlに溶解した水溶液を添加し、酸化銀を沈殿させ、さらにアンモニアを添加し、完全に溶解銀液とした。この銀液中に粉体H5を分散し、攪拌しながら上記還元液200mlを投入し、投入後30分反応させ、反応終了後、デカンテーションで洗浄した後固液分離し、真空乾燥機で250℃で8時間乾燥した。乾燥後、588nmにピークを有する黄緑色粉体H6を得た。上記第1～6層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表8に示す。

【0132】

【表8】

(表8)

た後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカ被覆鉄粉I1を得た。

【0134】(第2層チタニア膜の製膜) シリカ被覆鉄粉I1の20gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを用意し、セパラブルフラスコ中で、該粉体H1を該液中に加え分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥

機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉12を得た。この酸化チタン膜は、451nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、シアン色であった。

【0135】(第3層シリカ膜の製膜) 20gの酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉12に対し、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液を用意し、該粉体12を該混合溶液に添加し、超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート (TEOS) 6gを添加し、5時間反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空气中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後シリカ被覆鉄粉13を得た。

(第4層チタニア膜の製膜)

【0136】シリカ被覆鉄粉13の20gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、該粉体13を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉14を得た。この酸化チタン膜は、450nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、緑色であった。

【0137】(第5層チタニア膜の製膜) シリカ被覆鉄粉14の20gに対し、あらかじめ198.3gのエタノールに *

(表9)

被膜層	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	ピーク高さ (H)	半値幅 (W)	比 (H/W)
第1層シリカ膜	81
第2層シリカ膜	56	451	40	40	1/1
第3層シリカ膜	88
第4層シリカ膜	55	450	65	33	1/0.5
第5層シリカ膜	48	380	71	30	1/0.42
第6層銀層	25	590	72	28	1/0.4

【0140】(偽造防止判別物の製造方法) 15gの粉体H6を、100ml/リットルのポリメタクリルアミン水溶液10mlに練り込み、インキ様組成物LHとした。理想科学製PG10を用いて模様1を印刷し判別用印刷物PHを得た。次に15gの粉体I6を、100ml/リットルのポリメタクリルアミン水溶液10mlに練り込み、インキ様組成物LIとした。理想科学製PG10を用いてインキ様組成物LHで、「B」の模様を印刷し、周りをLIを用いて印刷し判別用組成物PIを得た。こ

* 22gのチタンイソプロポキシドを加えた液を用意し、セパラブルフラスコ中で、該粉体14を該液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分熱処理し、冷却後粉体I5を得た。この酸化チタン膜は、380nmと820nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、さらに355nm、556nmと902nmに吸収ボトムを有し、赤紫色であった。また、粉体I5の10kOeでの磁化は140emu/gであった。

【0138】(第6層銀膜の製膜) 酒石酸4gとブドウ糖45gを純水1リットルに溶解しながら加熱し、溶液とした後加熱を続け5分間沸騰させた。その後自然放冷し、室温まで冷却後エタノール100mlを混合し、均一化した後5日間冷暗所で保存して還元液とした。純水60mlに硝酸銀3.5gを溶解し、溶解後アンモニア水(29%溶液)を入れ酸化銀を沈殿させ、さらにアンモニアを添加し、完全に溶解した後、あらかじめ用意しておいた水酸化ナトリウム2.1gを純水60mlに溶解した水溶液を添加し、酸化銀を沈殿させ、さらにアンモニアを添加し、完全に溶解銀液とした。この銀液中にI5を分散し、攪拌しながら還元液200mlを投入し、投入後30分反応させ、反応終了後、デカンテーションで洗浄した後固液分離し、真空乾燥機で250℃で8時間乾燥した。乾燥後、590nmにピークを有する黄緑色粉体I6を得た。上記第1～6層の各膜厚、膜被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、ピークの高さ(H)、半値幅(W)およびその比(H/W)を表9に示す。

【0139】

【表9】

の印刷物PIは垂直に見た場合、黄緑色であったが見る角度を変えたところ、「B」の字は緑色に変化し、周りは黄緑色のままであった。このように目視で容易に真贋判別できる。また磁気ヘッドで「B」の印刷部分をスキャンしたところ、「B」の印刷部分で強い反応が出た。さらにビップフジモト製医療用磁石を近づけたところ印刷部分が磁力で吸引された。

【0141】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の膜被覆粉

体、塗料組成物および塗布物は、独自の技術を基にし、膜数を好ましくは2層以上として膜厚を厚くすることによつて、反射スペクトルにおけるピークでの反射率を大きくして、ピークの高さ(H)と半値幅(W)との比(H/W)が上記の特定の範囲である分光光度特性を保持させることにより、強力な干渉色の間の角度依存性色変化を有し、美しい光彩を有し、鮮やかなカラーシフト(色転変)効果を示し、明度が高く、有利な適用特性を有し、赤～青～紫色の角度依存性の色転変を示し、彩色*

*可能性の範囲を拡大することを可能とした。これらの塗料組成物は、工業の多くの分野で、例えば自動車被覆、装飾被覆、プラスチック顔料着色、塗料、印刷インキ等において有用なものである。また、このような本発明の膜被覆粉体、塗料組成物および塗布物は、偽造防止秘密文書、例えば紙幣、小切手、小切手カード、クレジットカード、収入印紙、切手、鉄道及び航空券、テレホンカード、宝くじ券、ギフト券、渡航及び身分証明書の作成のために益々重要になりつつある。

フロントページの続き

(72)発明者 星野 希宜
東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日
鉄鉾業株式会社内

(72)発明者 伊藤 貴裕
東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日
鉄鉾業株式会社内

(72)発明者 岸本 章
東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日
鉄鉾業株式会社内

(72)発明者 小倉 慎一
東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日
鉄鉾業株式会社内

(72)発明者 中塚 勝人
宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5の
1403号

Fターム(参考) 4J037 AA08 AA09 AA10 AA15 AA17
AA18 AA19 AA22 AA25 AA26
AA27 AA29 AA30 CA08 CA09
DD02 DD12 EE04 EE28 EE33
EE43 EE46 FF02 FF15

4J038 BA211 CA021 CB001 CB081
CG141 CG142 DF021 DH001
EA011 EA012 HA066 HA076
HA106 HA166 HA266 HA316
HA356 HA416 HA446 HA486
HA506 KA07 KA08 KA15
KA20 MA07 MA10 NA01 NA22

4J039 AB12 AD01 AD09 AD10 AD15
AE01 AE02 AE03 AE04 AE06
AE07 AE08 AF01 BA06 BA07
BA10 BA13 BA16 BA17 BA18
BA19 BA21 BA23 BA25 BE12
BE33 CA07 EA26 EA33

4K018 BA03 BA04 BA08 BA13 BA20
BC21 BD04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.